X線反射率法による
単結晶シリコン研磨面の加工変質層深さの評価

藤　原　考　佑*・落　合　雄　二

Evaluation of Surface Damaged Layer of Single Crystal Silicon Polishing Process Surface by X-rays Reflectivity Method

Kousuke FUJIWARA* and Yuji OCHIAI

（平成20年11月28日受理）

The purpose of this paper is to discuss the method for evaluating a surface damaged layer of nanometer order by X-rays reflectivity method. In this study, workpieces made of single-crystal silicon are 76mm diameter finished by mirror polishing process. After putting the colloidal silica slurry on the polyurethane nap layer of the suede type polishing pad, we changed polishing pressure and polishing speed and each polishing process. We measured the depth of a surface damaged layer generated with X-ray reflectivity method by the polishing surface and evaluated it. As a result, we presumed that the organization on the surface of polishing had the structure of a total of three layers, this is, two layers which differ in a nanometer level, and a substrate layer.

1　緒言

近年のパーソナルコンピュータの飛躍的な普及に伴って，磁気ディスク装置では，小型，大容量化，低コスト化が一層強く求められてきている。

磁気ディスク装置の高記録密度化において，面記録密度の向上には，GMR（Giant Magneto-Resistive）ヘッドなどの実用化とともにヘッドの浮上間隙の狭小化，即ち極低浮上化が大きく貢献している。実際の磁気特性には，（1）磁気ディスクの潤滑膜から磁気ヘッド浮上面の保護膜までの隙間を示す浮上量のほか，（2）磁気ヘッド浮上面からのGMR素子等の後退量（加工段差）や（3）加工変質層の厚さなども関係してくる。今後一層の高記録密度化に向けて，加工段差や加工変質層の低減が強く求められている。ここに言う「加工段差」とは，複数の材料から構成された面を研磨加工した場合に材料毎の加工性の違いから発生する材料間の段差のことで，これらの低減に関しては落合等[1)]や千葉等[2)]の研究がある。これらの研究では，幾何学的形状を触針式表面粗さ計タリステップや原子間力顕微鏡AFM（Atomic Force Microscope）等を利用して，ナノメートルレベルで定量的に測定・評価している。しかしながら，加工変質層についてはナノメートルレベルで定量的に評価する測定法はまだ確立されていない。

このため，本研究では，ナノメートルレベルでの加工変質層の定量的評価法を確立する目的で，X線反射率法による薄膜厚み測定法に注目して検討を進めている。本研究における評価対象は，最終的には磁気ヘッド材料としているが，新たな評価法の開発を目的としているため，本報告では，まず最も一般的で，他の評価法との比較データも入手しやすいと考えて単結晶シリコンを評価対象とし，その結果について述べる。

2　加工変質層

加工のときに作用する力，発生する熱，外気の作用，新生面効果などにより材料は何らかの変化を受けて，表面には内部とは違った層，加工変質層を形成する。この層に関しては，材料の持つ特性に大きく影響するため，特に半導体材料や磁気ヘッド材料

* 秋田高専専攻科学生

に関していろいろ研究されてきている[3)4)]。

2.1　加工変質層の測定方法

松永は，加工変質層を**表１**のように分類[5)] している。加工変質層は，表１に示す（1）～（3）が混在した形で構成されているのが一般的である。そのため，加工変質層の測定方法は，その目的によって数多く研究されており，その主なものを，**表２**に示す。

（Ⅰ）外的な元素の作用による変質層の評価法

この層は，汚染層，吸着層，化合物層などであり，これらに応用される測定評価法の主なものとしては，電子線利用分析のオージェ電子分光やＸ線利用分析のＸ線マイクロアナライザなどがあげられる。オージェ電子分光は，スパッタリングによるエッチングを行いながらオージェ電子のエネルギー測定を行って元素を同定する測定法で，厚さ方向にナノレベルの分解能があり，汚染層等の分析には利用可能である。また，Ｘ線マイクロアナライザは，測定試料を厚さ方向に移動させながら，特性Ｘ線の分光測定を行って元素を分析する方法で，厚さ方向の分解能はサブミクロンレベルである。

表１　加工変質層の分類[5)]

（1）外的な元素の作用による変質層	1. 汚染 2. 吸着層 3. 化合物層 4. 異物の埋込み
（2）組織の変化による変質層	1. 非晶質な金属 2. 微細結晶 3. 転移密度の上昇 4. 双晶の形成 5. 合金中の一成分の表皮部の被膜 6. 繊維組織 7. 研磨変態 8. 加工による結晶のひずみ 9. 摩擦熱による再結晶
（3）応力を中心に考えた変質層	1. 残留応力

（Ⅱ）組織的変化などによる変質層の評価法

表２に示す組織的変化による加工変質層の評価法としては，Ｘ線回折や電子線回折などを用いた測定法がある。これらの方法の場合は，試料に電子線あるいはＸ線をあて，回折パターンや強度から測定評価する方法が一般的であるが，通常，エッチング加工と併用するため，エッチング量の測定分解能に依存し，数10nm レベルが精度限界である。その他に

表２　加工変質層とその測定方法の種類

加工変質層の種類		測定に用いられている機器の例
（Ⅰ）	外的な元素の作用による変質層 （汚染，吸着層，化合物層など）	・電子線利用分析装置 ・Ｘ線利用分析装置 ・イオン・中性粒子利用分析装置
（Ⅱ）	組織的変化などによる変質層 （1）結晶構造に関連 （2）繊維組織に関連 （3）結晶ひずみ	・Ｘ線回折 ・化学研磨 ・硬度計 ・電気抵抗 ・腐食
（Ⅲ）	応力を中心に考えた変質層 残留応力	・層除去法，たわみ法，局部ひずみ法 ・応力塗料（脆性塗料） ・光弾性被膜による方法 ・Ｘ線回折装置 ・音響による方法

化学エッチング速度法や硬度測定法等が行われているが，それらの測定限界はいずれも数～数10μmである。

（Ⅲ）応力を中心に考えた変質層の評価法

残留応力を評価するものとして，表２に測定法が掲げてあるが，いずれもミクロンレベルでの評価が難しい測定法である。しかし，Ｘ線回折法に関しては，入射角度を小さくすることで，数～数100nm程度の極表面層の残留応力を精度よく測定できる薄膜Ｘ線回折法なども実用化されつつある。

以上述べたように，（Ⅰ）～（Ⅲ）を含む従来の加工変質層の評価法として，ナノメートルレベルで評価できる確固たる評価法が見当たらない。本研究では，薄膜層の構造解析用に開発された薄膜構造評価用Ｘ線回折装置を用いたＸ線反射率評価法に着目して測定・評価する事とした。

3　Ｘ線反射率評価法の測定原理と測定方法[6)]

Ｘ線は基板上の薄膜・多層膜に対して非常に浅い角度で入射させると全反射される。入射Ｘ線の角度が全反射臨界角以上になると，薄膜内部にＸ線が侵入し試料表面や界面で透過波と反射波に分かれ，反射波は干渉する。入射角度を変えながら測定を行い，光路差の変化に伴う反射波の干渉信号の解析から，薄膜・多層膜の膜厚や界面粗さ，また，全反射臨界角から膜の密度が求められる。このように，Ｘ線反射率測定法は非破壊で薄膜や多層薄膜の各層の膜厚，密度，界面粗さを求めうる手法である。

3.1　測定原理[6)]

X線を物質に入射すると，可視光と同様に物質の表面で反射，屈折等の物理現象が起こる。従って，X線のような非常に短い波長の電磁波についても物質の屈折率が定義でき，X線の分野では一般的に次のように屈折率を表現されている。

複素屈折率 $n=1-\delta-i\beta\quad(0\leqq\delta,\ \beta)$　(3－1)

δ，β の値は，入射するX線の波長，物質の組成，密度によって理論的に計算することができ，一般的な物質に関する δ，β は 1×10^{-6} 程度の値であり，真空中では0となる。

$$\delta=(r_e/2\pi)\lambda^2N_0\rho X_i(Z_i+f'_i)/\sum X_iM_i\qquad(3-2)$$

$$\beta=(r_e/2\pi)\lambda^2N_0\rho X_if''_i/\sum X_iM_i\qquad(3-3)$$

ここで，r_e：古典的電子半径
λ：X線波長
N_0：アボガドロ数
ρ：物質の密度
X_i：物質を構成するI原子の原子数比（モル比）
Z_i：物質を構成するI原子の原子番号
M_i：物質を構成するI原子の原子量
f'_i，f''_i：物質を構成するI原子の原子散乱因子（異常分散項）

X線に対する屈折率は1よりやや小さい値となるため，物質に入射するときには次の**図1**のような光路となる。

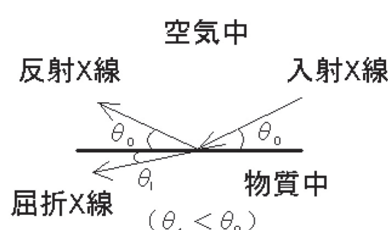


図1　X線の反射と屈折

屈折率が空気（真空）より小さいことから，入射角 θ_0 がある角度より小さいとき，可視光と同様に全反射が起こる。この時の角度を臨界角（θ_c）と呼び，$\theta_c\fallingdotseq\sqrt{2\delta}$ となる。入射角が臨界角より小さいとき，入射X線は全反射して反射X線の強度は等しく（反射率1.0）なるが，臨界角を超えると屈折X線が発生し，反射率は入射角のほぼ－4乗に比例して急激に減衰する。入射角を変化させて反射率を測定したプロファイルを反射率曲線と呼び，物質の組成や密度を知る手がかりになる。

また，物質の表面は非常によく研磨された平面度の良いものでも，オングストローム単位の表面粗さを持ち，この粗さが反射率を悪くする要因にもなる。臨界角より小さな入射角でX線を入射しても，表面粗さによって反射率が1より小さくなったり，また，臨界角より大きな角度で入射したとき，θ の－4乗より急激に減衰したりする。この減衰を利用して，鏡面研磨された物質表面の粗さを評価できる。

X線を入射させる物質がSi基板等に形成された薄膜であるような場合，反射率曲線は θ の－4乗で単調に減衰する曲線に，薄膜厚さによる振動パターンが重なり合い，複雑なプロファイルが測定される。この振動パターンの周期から，薄膜の厚さを計算することもできる。

この様に，薄膜多層試料（または基板のみ）の密度，厚さ，表面（界面）の粗さ等を分析する手段として，X線反射率法が利用されはじめてきている。

本研究では，これらの原理を加工変質層の測定に応用できるのではないかと検討した。すなわち，加工変質層が生成されている部分は，母材組織とは異なる組織となっているため，これらのパラメータを活用することにより分離でき，表面層組織の分析ができると考えたからである。

3.2　測定装置と測定方法

今回の測定には，『理学／薄膜構造評価用X線回折装置　ATX-G』を使用し，解析には同装置専用の『反射率解析ソフト』を使用している。その測定手順を以下に示す。

1）反射X線検出器の原点（2θ 軸の原点）を決める。
2）入射X線に対して，試料の表面が一致するように試料の高さを調整する。
3）試料の傾き角（X線の入射角）の原点を決める。
4）試料を θ の角度に設置した時に，反射X線検出器が θ の2倍の角度に位置することを確認する。
5）X線反射率の測定を行う。
6）測定データを読み込み解析ソフトで解析する。

3.3　解析の流れ[6)]

反射率解析ソフトを用いた解析の流れを**図2**に示す。

X線反射率測定データ（プロファイル）から多層膜構造を求めるには，多層膜構造のモデル（各膜の

密度，膜厚，界面粗さ）を作成し，そのモデルを使用してX線反射率理論計算を行い，計算値の反射率プロファイルを得る。次に，測定データプロファイルと計算プロファイルを比較し，双方が一致した場合に作成した多層膜構造モデルが実際の試料の構造と同じになったと判断する。

計算プロファイルと測定データプロファイルを一致させるには，X線反射率のシミュレーション計算を繰り返し，計算プロファイルと測定データプロファイルをグラフに重ね書きして，それらが一致したかどうかを確認する方法と，作成した多層膜構造モデルを初期値として，最小二乗法によるフィッティングを行い，そのモデルにおける最適なパラメータを自動的に計算させる方法とがある。

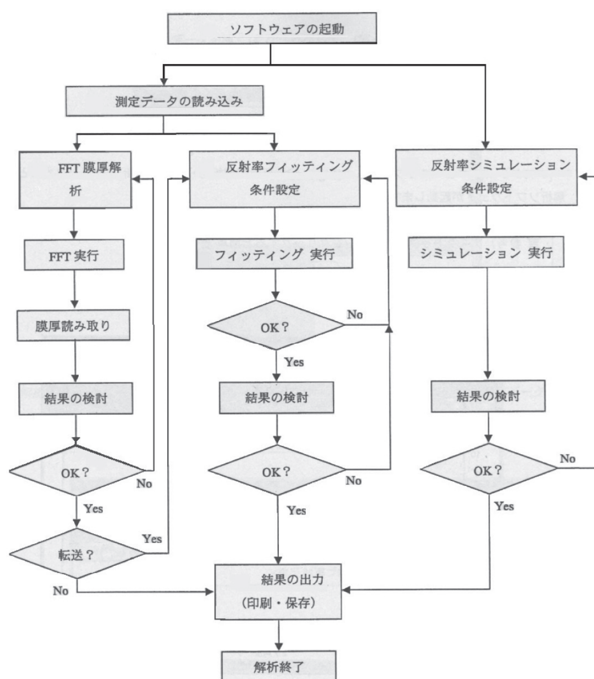


図2　解析の流れ[6]

多層膜構造が複雑になるほど，入力数値に頼る人為的なシミュレーション計算で一致させることは困難になる。このため，今回は後者に述べたフィッティングによる自動的な操作を主に用いることにする。しかしながら，フィッティング計算は完璧なものにはなりえず，多層膜構造の初期値によっては収束せず，解が得られない場合もある。特に，膜厚の初期設定値が実際の試料とかなり異なる場合には収束しない場合が多くなってくる。このために膜厚の初期値が不確かな場合には，測定データプロファイルをあらかじめフーリエ変換して薄膜膜厚を推定し，初期設定値としている。

4　実験装置と実験方法

4.1　実験装置

本研究で使用した自家製の浮上面ラップ盤の概略図を**図3**に，装置の主な仕様を**表 3** に示す。

図 3 において，モータの回転はベルト駆動により加工装置の主軸を回転させる。このように，モータと主軸を離すことにより，モータからの発熱に起因する加工面の温度上昇を抑えている。主軸上部に定盤保持板を設け，この上にポリシング定盤を取り付け，研磨クロスを貼り付ける。定盤は直径300mmで，その回転数は 0～350rpm の間で可変とした。

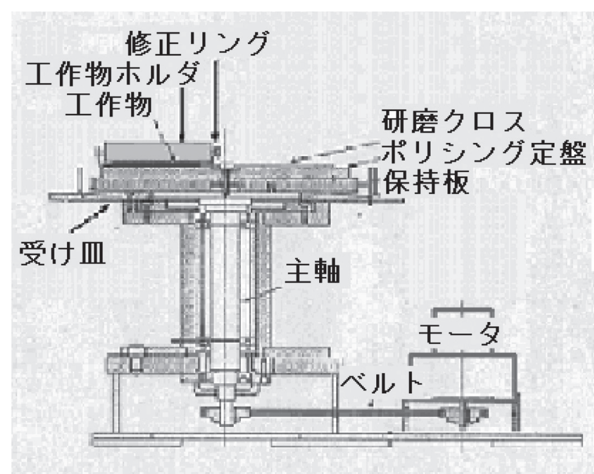


図3　実験装置概略図

表 3　実験装置の主な仕様

項　　目		内　　容
方　　式		修正リング式ラップ盤
回転系	モータ	AC SERVO MOTER（FUJI ELECTRIC製）
	回転数	0～350rpm
定盤径		Φ300mm
修正リングの材質と径		アルミナセラミックス・Φ143mm
加圧方式		重り負荷方式

使用したアルミナセラミックス製の修正リングの外形は143mmであり，その回転は定盤の内外周の速度差を利用した自由回転のつれ廻り方式とした。この修正リングの中に工作物ホルダーに固定された加工物を入れ，加工物の裏面に重りを乗せる重り負荷方式で加工した。

研磨剤は定盤中央部付近から洗浄ビンを用いて手動で供給した。切粉や廃液は，液受け皿に流し，廃液缶に入るようにした。

4.2 実験方法

主な実験条件を**表4**に示す。工作物は，外径76mm，厚さ0.37mmの単結晶シリコンウエハで片面を加工対象とした。工作物は薄く，ハンドリングが難しいため，加工対象面の反対側（裏面）に同じ径で厚さが1.00mmのダミーシリコンウエハをホットメルト系ワックスで貼り付けた。2枚を貼り付けた状態で，**図4**に示す外径100mm，厚さ45mmのステンレス製の工作物ホルダーに取り付けて加工，加工速度や加工圧力などの加工要因が，表面粗さや加工変質層に及ぼす影響を調べた。

実験は，定盤回転数を毎分50回転，100回転, 200回転の3段階に変え，また，その際の負荷荷重は，13.0, 27.2, 54.6【N】の3段階に設定し加工した。研磨剤は，定盤の中央部付近に20秒ごとに約3mm^{3}ずつ間欠的に供給し，加工時間は各々120min，各実験とも1回行った。

表4　実験条件

項目	条件
工作物	Φ76mm　単結晶シリコン（100）面
研磨剤	COMPOL80（Si02系　平均粒径72nm）
	フジミインコーポレーション製
研磨パッド	SUREIN000（発泡ポリウレタン スウェードタイプ）
	フジミインコーポレーション製
回転速度	50，100，200rpm
加工荷重	13.0，27.2，54.6　【N】
加工時間	120min

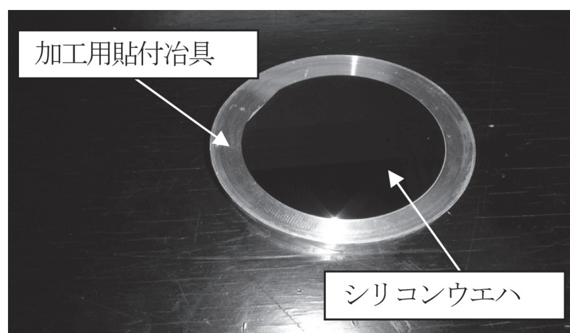


図4　加工物概観写真

5 実験結果

5.1 前加工面の表面状態の解析結果

供試材料の加工前の表面状態をX線反射率法で解析し，その結果を**図5**に示す。

フィッティング解析では，加工変質層を基板母材層と酸化膜層の2層を仮定し，2層の構造モデルで解析を試みた。初期解析条件を，基板母材層は（膜厚0.00nm，密度2.33g/cm^3，粗さ0.00nm），酸化膜層は（膜厚2.10nm，密度2.20g/cm^3，粗さ0.50nm）として解析した。解析の角度範囲が狭い時は，**図6**に示すように，良いフィッティング結果が得られたが，解析の角度範囲を拡げてゆくとフィッティング状況は変わり，**図7**に示すように良い状態のフィッティング結果が得られなかった。そこで，基板母材層と表面層の間に結晶変形層などの別の層があると考え，3層の構造モデルを想定した。解析初期条件としては，基板母材層は（膜厚0.00nm, 密度2.33g/cm^3,粗さ0.00nm），酸化膜層は（膜厚2.10nm, 密度2.20g/cm^3, 粗さ0.50nm），さらにもう一つの層として（膜厚2.10nm, 密度2.20g/cm^3, 粗さ0.00nm）を加えて繰り返しフィッティング操作を行った。その結果，**図8**に示すように，測定データとシミュレーション結果がほぼ重なり合った解析結果が得られた。

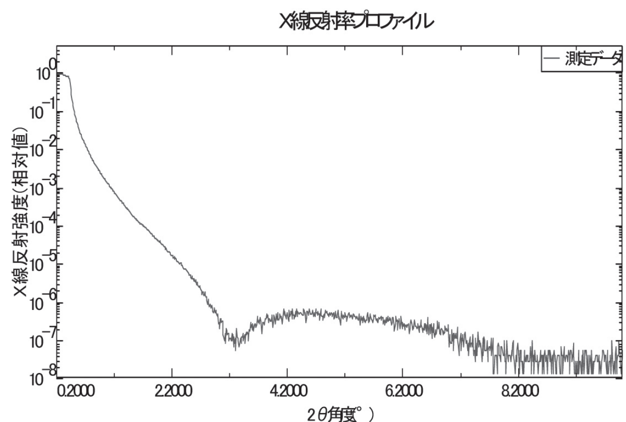


図5　前加工面のX線反射率測定プロファイル

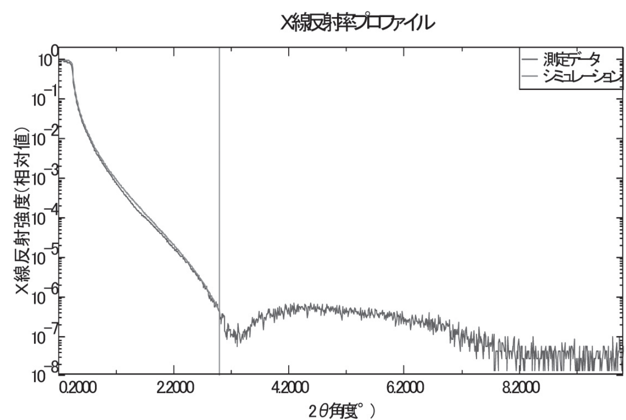


図6　解析角度範囲が狭い時のフィッティング結果例
（2層構造モデル：前加工面）
（測定データとシミュレーション結果が一致している）

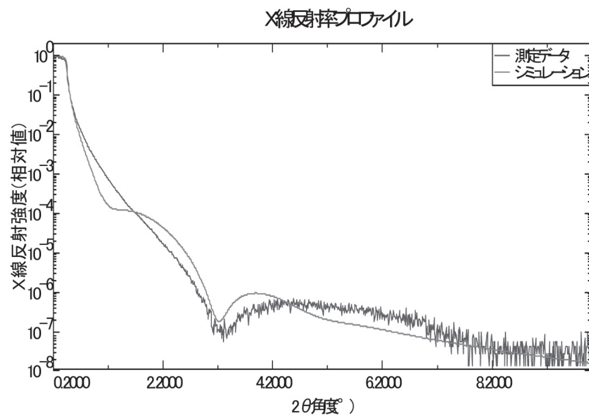


図７　解析角度範囲が広い時のフィッティング結果例（２層構造モデル：前加工面）

これら前加工面の解析結果をまとめて**表５**に示す。これより，加工変質層は2.37nm，表面粗さは0.490nmと判断できる。以上，前加工面の加工変質層は，約2.4nmとナノメートルレベルであることがわかった。

この結果より，以後の解析は３層構造モデルを中心にフィッティング計算を行うことにした。

5.2　加工条件が加工変質層・表面粗さに及ぼす影響

各種加工条件でポリシング加工した試料表面の加工変質層深さ及び表面粗さを，X線反射率解析法を用いて調べた結果を以下に述べる。なお，その解析の一例を**図９**に示す。測定データとシミュレーション結果がほぼ重なり合った結果となっている。

5.2.1　加工荷重が表面性状に及ぼす影響

外径76mmのシリコンウエハを，研磨クロスとしてSURFIN000，研磨剤はCOMPOL80を用い，定盤回転数は100rpm 一定とした。加工荷重は13.0, 27.2, 54.6【N】の３段階に変えて，各々120min加工し，その加工面の加工変質層および表面粗さを調べた。その結果を**図10**に示す。

図10より，加工変質層と加工面の表面粗さは，共に加工荷重が増すほど大きくなり，54.6【N】の場合の加工変質層厚さは6.4nmで，大部分は酸化膜層（6.1nm）と推定される。ここで,先に述べたように，前加工面の加工変質層は2.4nm, 表面粗さは, 0.49nmであり，いずれも前加工の状態より加工面は劣化しており，前加工の影響はないものと判断され，この

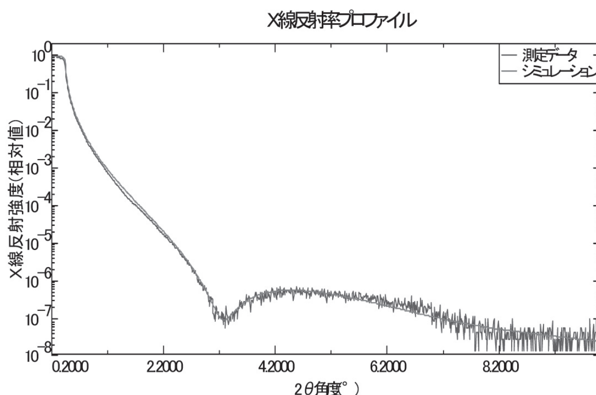


図８　３層モデルでのフィッティグ結果例（前加工面）（測定データとシミュレーション結果が，ほとんど一致）

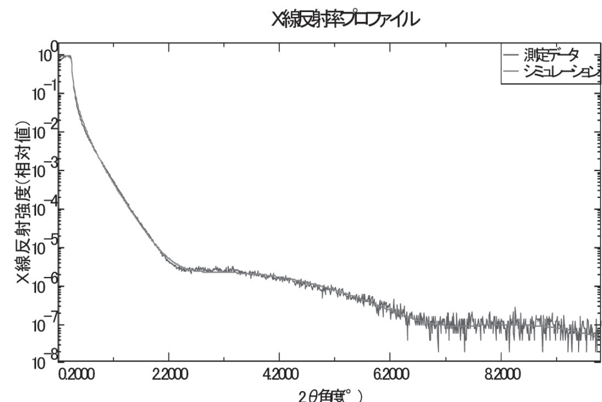


図９　フィッティング解析例（荷重27.2N，回転数100rpmの場合）

表５　シリコンウエハの解析結果（前加工面）

試料	図番号		層	密度【g/cm³】	平均密度【g/cm³】	膜厚【nm】	全膜厚【nm】	粗さ【nm】
Si	6.2	2	表面積	2.075	2.203	1.451	1.451	0.766
			基板層	〈2.330〉		〈0.000〉		〈0.000〉
	6.3	2	表面積	1.752	2.041	4.125	4.125	0.752
			基板層	〈2.330〉		〈0.000〉		〈0.000〉
	6.4	3	表面積−2	1.621	2.092	1.372	2.372	0.490
			表面積−1	2.325		1.000		〈0.000〉
			基板層	〈2.330〉		〈0.000〉		〈0.000〉

＊〈　〉内数値はフィッティング時には固定して解析

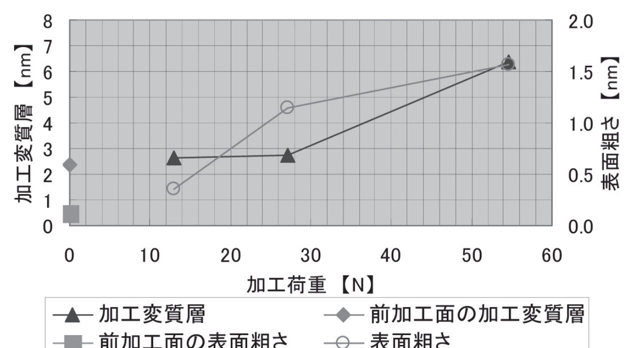


図10　加工荷重と加工変質層・表面粗さの関係

要因は加工荷重の影響が大きいと考える。

5.2.2　定盤回転数が表面性状に及ぼす影響

5.2.1項と同様に，外径76mmのシリコンウエハ，研磨クロスSURFIN000，研磨剤COMPOL80を用い，ここでは，加工荷重を54.6【N】と一定として，定盤回転数を50，100，200rpmの３段階に変えて，各々120minポリシング加工した。その加工面の加工変質層および表面粗さをX線反射率解析を用いて調べ，その結果を**図11**に示す。

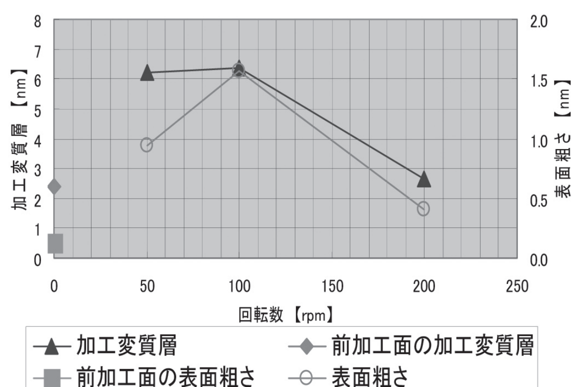


図11　定盤回転数と加工変質層・表面粗さの関係

図11より，加工変質層は，定盤回転数が50,100rpmでは大差なく6.2～6.4nm，200rpmでは2.7nmと少なくなっている。これは，回転数の増加，すなわち加工速度の増加により，加工面の温度上昇をきたし，低速の場合はあまり効果を発揮しなかったケミカル作用を有する加工液（COMPOL80　PH10.2）が高速になり作用してきたものと考える。

表面粗さは回転数が100rpmの時が1.6nmと最も悪くなっているが，概して，高速側でよくなる傾向にあり，加工液（COMPOL80　PH10.2）のケミカル作用を有効に活用することが，加工面性状の向上に役立つものと考える。

5.3　実験結果の検討

以上の結果より，加工面の表面の組織は，汚染・酸化膜層，結晶変形層及び基板母材層の３層構造になっているものと推定する。極表面層には，汚染層・酸化膜層が０～6nmレベルで存在し，その内側は，加工により組織変化を起こした結晶変形層が０～4nmレベルで存在しているものと考える。本実験では，この内面は基板母材層と評価しているが，当然，応力状態レベルは低いが残留歪層が存在しているものと考えられる。

上に述べた，汚染層・酸化膜層や結晶変形層，また残留歪層については，あくまでも推定であり，確認できた段階ではなく，他の評価法による検証が必要である。

5.3.1　X線反射率測定法適用上の留意点

以上5.1～5.2節で述べたように，X線反射率測定法は，ナノメータレベルでの加工変質層の評価法としての可能性は明らかになった。ただし，本測定法をナノメータレベルでの評価に適用する上での留意点も明らかに成ってきた。

1）評価対象面の表面粗さは，最大粗さで10nm程度には形成する必要があること。
2）評価対象面の平面精度，特にうねり成分は，フィッティング精度に大きく関係してくるために，具体的なオーダーは解明できていないが，高精度に仕上げる必要が有ること。

5.3.2　表面組織の解析

表面の３層構造，あるいは残留歪層等に関しては，構造を正確に評価する必要があり，酸化膜層に関しては，2.1節で述べたオージェ電子分光法やX線マイクロアナライザ法等を併用することにより，また残留歪層に関しては，薄膜X線回折評価法の面内X線回折法との併用が有力と考えられ，今後更に検討してゆく予定である。

6　結言

シリコン単結晶の研磨加工面の評価にX線反射率測定法を適用し，加工変質層及び表面粗さを評価し，以下の結論を得た。

1）実験に使用したシリコンウエハの前加工面は，表面の吸着・酸化膜層が1.4nm，結晶変形層が1.0nmであり，加工変質層は2.4nmと推定できる。
2）加工変質層は，ナノメートルレベルの変化ではあるが，加工荷重が大きくなるにつれて増大する傾向にある。
3）酸化膜層は，定盤回転数が速くなるにつれて，ナノメートルレベルの変化ではあるが，少なくなる傾向にある。
4）X線反射率測定法は，他の評価法との照合や併用による確認実験は残るが，ナノメートルレベルの加工変質層及び表面粗さ評価法として適用できる見通しを得た。

今後，他の評価法との照合や併用等により，確固たる評価法として確立して行く予定である。

参考文献

1）落合，荒川，中村：異種材料間の加工段差，精密工学会誌，59，4，643（1993）
2）千葉, 高橋, 田村, 落合：複合材料の加工段差低減，砥粒加工学会誌，45，5，233（2001）
3）井田一郎：Researches on Damaged Layers of Semiconductor Crystals in Japan，結晶材料の加工変質層に関するシンポジウム，理化学研究所（1970）PP1-52
4）加工変質層分科会：加工変質層分科会報告，精密機械，38，9，759（1972）
5）松永，井田：表面工学講座Ｉ　表面の構造，朝倉書店（1971）69
6）㈱リガク　Ｘ線反射率解析ソフトウェアGXRR3取扱説明書